

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-061095

(43)Date of publication of application : 04.03.1994

(51)Int.Cl.

H01G 9/00

(21)Application number : 04-232751

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 07.08.1992

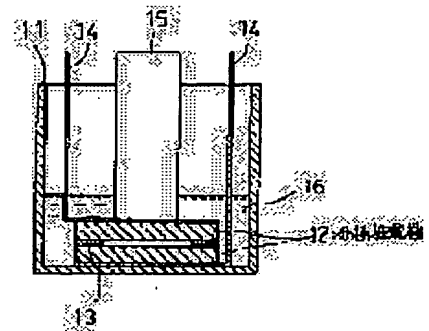
(72)Inventor : KAKAZU TAKANORI
FUJIMOTO HIROYUKI
HIGUCHI YUUSHI

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To make compact constitution possible wherein a heater or the like and heat insulation constitution are unnecessary, by improving electrolyte, and making operation possible at a normal temperature.

CONSTITUTION: In an electric double layer capacitor which uses an electric double layer formed on the interface between polarizable electrodes 12, 12 and electrolyte, normal temperature type molten salt 16 as the electrolyte is sealed, and high density ions are filled and sucked on the surfaces of the polarizable electrodes 12, 12 at a normal temperature without being interrupted by solvent, thereby increasing charge density in the vicinity of the polarizable electrodes 12, 12.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.06.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 6 1 0 9 5

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 3 月 4 日

(51) Int. Cl. ⁵

H 0 1 G 9/00

識別記号

3 0 1 D 7924-5 E

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 4-232751

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 8 月 7 日

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 嘉数 隆敬

大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 藤本 宏之

大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 樋口 裕思

大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内

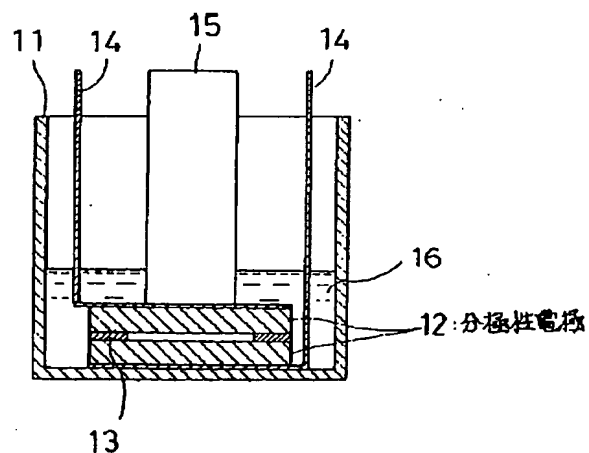
(74) 代理人 弁理士 杉谷 勉

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【目的】 電解質に改良を加え、常温で作動できるようにして、ヒータ類や保温構成が不要でコンパクトに構成できるようにする。

【構成】 分極性電極 1 2, 1 2 と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタにおいて、電解質として常温型溶融塩 1 6 を封入し、常温下において、溶媒に妨げられずに、イオンを分極性電極 1 2, 1 2 の表面に高密度で充填・吸着し、分極性電極 1 2, 1 2 の近傍での電荷密度を向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタにおいて、電解質として常温型溶融塩を封入したことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の常温型溶融塩が、塩化アルミニウムと有機系ハロゲン化物の混合塩である電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気二重層キャパシタに関し、詳しくは、電気二重層キャパシタに用いる電解質の改良技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、マイクロコンピュータなどの電子機器に超 LSI が用いられるようになってきており、それに伴い、既存電池ほど大容量ではないが、既存電池よりも使用温度範囲が広く、しかもメンテナンスフリーの観点から交換の必要のないような電源の需要が高まっており、また、IC のメモリー部分 (RAM) 等の電源断に対するバックアップ電源の需要も高まっており、これらに応えるものとして電気二重層キャパシタが研究開発され、製品化されている。

【0003】 電気二重層キャパシタは、基本的には高表面積の分極性電極と、それらの分極性電極間の電氣的絶縁を保つセパレータ、そして、分極性電極界面に電気二重層を形成する電解質 (電解液に支持塩を溶解させたもの) によって構成されている。例えば、図 6 はコイン型電気二重層キャパシタの断面図であり、01, 01 は活性炭層を示し、この活性炭層 01, 01 それぞれの片面に集電層 02 が形成されて分極性電極 03 が構成されている。

【0004】 分極性電極 03, 03 が、電解質 (溶液) を含浸させたイオン透過性のセパレータ 04 を挟んで対向され、両分極性電極 03, 03 を覆ってステンレスチール製のケース 05, 06 がスポット溶接されるとともに、両ケース 05, 06 間にガasketリング 07 が介在されて正極、負極を絶縁した状態で封口ケーシングされている。

【0005】 この構成によって、活性炭層 01 とセパレータ 04 内の電解質とが接触する界面では、電解液中のイオンの吸脱着反応が起こり、極めて短い距離を隔てて、活性炭分極性電極側に正電荷 (あるいは負電荷) を持つイオンが、電解液側には負電荷 (あるいは正電荷) を持つイオンが対峙しあい、正・負のイオンが並ぶことにより電気二重層が形成される。

【0006】 このような性質を持つ電気二重層キャパシタの 2 つの分極性電極 03, 03 間に直流電圧を印加すると、正極側の活性炭には正電荷が、電解液側にはアニオンがそれぞれ増加し、逆に負極側の活性炭には負電荷

が、電解液側にはカチオンがそれぞれ増加し、多量の電荷が蓄積される。

【0007】 このような電気二重層キャパシタにおいては、静電容量が分極性電極 03, 03 の表面積に比例するので、分極性電極 03, 03 としては、通常高表面積を有する活性炭や活性炭素繊維の成形品が用いられる。

【0008】 一方、電解質としては、硫酸などの水溶液や、4 級アンモニウム塩を支持塩とする有機溶媒が用いられる。例えば、特開昭 61-203613 では、プロピレンカーボネートにテトラエチルアンモニウム・パークロレートと極少量の水とともに溶解して成る電解液を使用することを提案しており、特開昭 61-203620 では、テトラブチルアンモニウムの四弗化ホウ素酸塩を有機溶媒に溶かし、アセトニトリルを加えて電解質としている。用いられる有機溶媒としては、これら以外に、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジオキソラン (特開昭 61-204922) や、3-メチル-1, 3-オキソゾリジン-2-オン (特開昭 61-204928) などが知られている。また、支持塩としては、上記以外に、テトラブチルアンモニウムの六弗化リン酸塩 (特開昭 61-203621)、Mg や Ca や Sr の硝酸塩 (特開平 1-310524)、トリフルオロメタンスルホン酸塩 (特開昭 62-35609) などが使用される。

【0009】 ところで、最近の開発動向として大容量化があり、それに対応するために、小型のキャパシタを積層して直列接続したり、単に体積を大きくしたりしている。

【0010】 しかしながら、前者の場合、特性の一致した基本セルを積層しないと、各基本セルに均等に荷電圧が分圧されず、故障の原因となる欠点があった。また、後者の場合、単位体積あたりの性能は従来のものと差は無く、一般的な電気二重層キャパシタのエネルギー密度が約 5 Wh/kg 程度で、体積を増大したとしても、二次電池としてはエネルギー密度が低すぎるために、本格的な電力貯蔵への使用には不向きとなる欠点があった。

【0011】 そこで、単位体積あたりの充電容量を向上させるために、活性炭を高密度に成形して、単位体積あたりの表面積を増大させることが考えられたが、活性炭は多孔質で低密度の物質であるので、この方法による性能改善には限界があった。また、表面積の大きな活性炭を用いることも考えられており、本発明者が特開平 2-185008 で提案したように、 $3,000\text{m}^2/\text{g}$ を超えるような高比表面積を有する活性炭で分極性電極を作成して使用することもできる。しかし、新規な二次電池として注目されている Na/S 電池のエネルギー密度は 780Wh/kg と高く、現状の電気二重層キャパシタの 10~50 倍の能力に匹敵する。このような高エネルギー密度を達成するには活性炭の表面積を 10~50 倍にする必要があり、実情では不可能であると考えられる。

【0012】これらのことから、大容量化を図るには、別のアプローチが必要となり、例えば、関戸らは、電解質を変えて静電容量への影響を調べ、導電率の高い系では容量も高いことを確認している【電気化学、48(1)、40、(1980)】。また、平塚らは、支持塩の容量に対する影響を調べ、カチオンのイオン半径が大きくなるにつれて、カソード容量が減少するので、イオン半径の小さいカチオンの塩を支持塩として使用することを提案している【電気化学、59(3)、209、(1991)】など、各種の改善が試みられている。しかしながら、これらの方法によって改善される容量はせいぜい10~20%程度であり、上記のような10~50倍に能力を向上させることはできない。

【0013】すなわち、図7は、現在一般的に広く受け入れられている電気二重層のモデル構造の概略図を示しているが、水溶液系、有機溶媒系のいずれの場合も、分極性電極011の表面に接近・配列しているイオン012は、特異吸着するアニオン013以外は溶媒分子014にイオン012が取り囲まれた溶媒和された形でパッキングされており、分極性電極011の表面は、溶媒の双極子により、溶媒の単分子層015に覆われ、その結果、分極性電極の表面近傍の電荷密度を上げる妨げとなっており、未だ改善の余地があった。

【0014】理想的には、電極表面にイオンが最密充填する形で配列するのが望ましく、そのためには、溶媒分子を系から取り除くことが必要であり、本出願人は、先に、特願平3-326512号において、電解質として溶融塩を使用することを提案した。

【0015】すなわち、電解質に溶融塩を用いることで、電気二重層の構造をヘルムホルツ型にして、電極近傍の電荷密度を飛躍的に高めて、単位体積当りの静電容量を向上させている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、通常の溶融塩は、温度を上げるにより固体であった塩が溶融し、熱エネルギーによってイオンを解離させているので、使用温度を高温に保つ必要があり、ヒータ類が必要となうえに保温のための構成が必要で全体構成が大型化するとともに熱的なロスを生じる欠点があった。また、多くの溶融塩は腐食性が高く、使用する材料面での問題も多い。

【0017】また、高温の溶融塩が電極材と化学反応を引き起こすので、電極材の選定に制限を受ける欠点があり、また、蓄積された電荷が化学反応に費やされ、熱運動によるイオンの拡散・泳動などの影響のために自己放電(漏れ電流)が大きいという欠点もあった。

【0018】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、請求項1に係る発明の電気二重層キャパシタは、電解質に改良を加え、常温で作動できるようにして、ヒータ類や保温構成が不要でコンパクトに構成

できるようにすることを目的とし、そして、請求項2に係る発明の電気二重層キャパシタは、導電率が高く、内部抵抗を低くできるようにすることを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、上述のような目的を達成するために、分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタにおいて、電解質として常温型溶融塩を封入して構成する。

10 【0020】また、請求項2に係る発明の電気二重層キャパシタは、上述のような目的を達成するために、請求項1に記載の常温型溶融塩を、塩化アルミニウムと有機系ハロゲン化物の混合塩で構成する。

【0021】分極性電極としては、多孔質の金属(例えばラネー金属)、希土類酸化物や、多孔体に他の元素をコーティングしたもの、粉末状の通常の活性炭を適当なバインダと混合し、プレス成型または圧延ロールによって成型したもの、あるいは、フェノール系、レーヨン系、PAN(ポリアクリロニトリル)系、ビッチ系の活性炭素繊維から成るフェルトやペーパーとか、メソカーボンマイクロビーズを賦活処理した光学的異方性多孔質炭素微小球体を素材とした成型体などの活性炭を使用でき、蓄積電荷量を増加するうえで、表面積が大きい活性炭を使用するのが好ましい。ただし、使用する溶融塩と化学的な反応を起こしたり、充電時の印加電圧によって、溶出したりするような元素は使用できない。

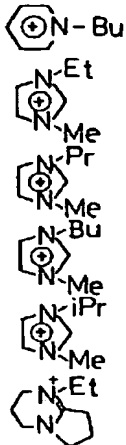
【0022】両分極性電極が接触・短絡するのを防ぐために、セパレータを両分極性電極間に挟み込むとか、あるいは、保持手段を用いるなどにより、両分極性電極を所定の間隔を隔てて対向させるように構成する。セパレータとしては、使用温度域において溶融塩と化学反応を起こさず、多孔質などのイオン導電性の高い物質から成る膜を使用する。また、内部抵抗を極力低く抑えるために、両分極性電極間の距離は短い方が有利であり、膜厚の薄いものを使用するのが望ましい。

【0023】常温型溶融塩としては、二重結合を有していない4級アンモニウム塩や、塩化アルミニウムと有機系ハロゲン化物との混合塩などが使用できる。前者の場合、導電率が低く、内部抵抗が高くなるため、後者を使用するのが望ましい。

【0024】有機系ハロゲン化物としては、イオン結合性塩化物が望ましく、 N^+ や P^+ に骨格を有するものが挙げられ、例えば、表1に示すような有機系の塩(ブチルビリジニウムクロリド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-イソプロピル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-2、3、4、6、7、8-ヘキサヒドロピロ[1、2-a]ピリミジニウムクロリド、トリエチルメチルアンモニウムクロリド、トリ

ブチルエチルホスホニウムクロリド)が望ましい。

【表1】

 <p>Et₃MeN⁺</p> <p>Bu₃EtP⁺</p>	Cl ⁻
カチオン	アニオン

【0025】カチオンの安定性と導電率、合成の容易さから、ブチル基を有するブチルピリジウムクロリド(以下、BPCと称する)や、二個のNにメチル基、エチル基が付いた1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(以下、EMICと称する)を使用することが最も望ましい。

【0026】これらの有機系ハロゲン化物と塩化アルミニウムとの混合比については特に限定するものではないが、例えば、図4の塩化アルミニウムとBPCとの混合塩における混合比と融点との相関を示すグラフから明らかなように、塩化アルミニウムの多い方が融点が下がり、より低温での使用が可能となる。しかし、図5の塩化アルミニウムとBPCとの混合塩における混合比と導電率との相関を示すグラフから明らかなように、塩化アルミニウムの多い方が導電率が下がるため、使用する目的および環境に応じて混合比を設定するのが良い。なお、図5のグラフにおいて、△印は、25℃における比導電率を示し、▲印は、30℃における比導電率を示している。

【0027】

【作用】請求項1に係る発明の電気二重層キャパシタの構成によれば、電解質に常温型溶解塩を用いることにより溶媒分子を系から取り除き、ヒータや保温構成を用いずに、常温下において、分極性電極の表面に集積されるイオンが溶媒によって妨げられることを回避して高密度*

電 流 電 圧

*で充填・吸着させ、分極性電極の表面にイオンを最密充填する形で配列させ、電気二重層の構造をヘルムホルツ型にして、分極性電極の近傍での電荷密度を飛躍的に高めて、単位体積あたりの静電容量を向上することができる。

【0028】請求項2に係る発明の電気二重層キャパシタの構成によれば、カチオンの安定性に優れるとともに導電率を高くでき、また、容易に合成することができる。

10 【0029】

【実施例】次に、本発明の実施例を図面に基いて詳細に説明する。まず、本発明に係る電気二重層キャパシタの基本セルについて説明すれば、図1の断面図に示すように、ケーシング1内に、表面積の大きい平板分極性電極2、2が設けられるとともに、両分極性電極2、2がイオン導電性のセパレータ3を介して密着され、分極性電極2、2とセパレータ3が電解質としての常温型溶解塩によって湿潤されている。そして、両分極性電極2、2に充電のための直流電圧を印加する電源4が接続されている。

20 【0030】

<実施例1>ピッチ系活性炭素繊維(株式会社アドール製A-15、比表面積1500m²/g)不織布を80mm×80mmに切断して分極性電極2枚を得た。図2の断面図、および、図3の分解斜視図それぞれに示すように、ピーカー11内において、得られた分極性電極12、12間に磁製セパレータ枠(厚さ5mm×外辺80mm×外辺80mm、内辺75mm×内辺75mm)13を挟み込み、両分極性電極12、12それぞれの外側に白金製の集電体(80mm×80mm×50μm)14を置き、両集電体14、14を、圧力バー15により外力で圧着させて実験用基本セルを組み立てた。電解質として、塩化アルミニウムAlCl₃とBPCをそれぞれ65mol%、35mol%の比で混合した塩をピーカー11内に入れた。16は常温型溶解塩を示している。

30 【0031】

上記のようにして組み立てた基本セルに10~30mAの定電流を通電し、両極間の電圧が1.5Vになるまで通電を続けて充電し、1.5Vに達すると定電流を逆方向に流して放電させた。この時の電圧の経時変化(t秒間Aアンペアの電流で放電させるとVボルトだけ電圧が降下)から、次式を用いて静電容量Fファラッドを算出した。

$$F = tA/V$$

40 【0032】

<実施例2>電解質として塩化アルミニウムAlCl₃とEMICとをそれぞれ55mol%、45mol%の比で混合した塩を使用したこと以外は実施例1と同様にして静電容量を測定した。

【0033】以上の各電気二重層キャパシタの基本セルの特性を次に示す。

電 極 電 解 質 容 量

	(mA)	(V)		(F)
実施例 1	10	1.0	活性炭素繊維	AlCl ₃ BPC 560
実施例 2	10	1.0	活性炭素繊維	AlCl ₃ EMIC 420

【0034】上記結果から明らかなように、電解質に常温型溶融塩を用いることにより、蓄積する静電容量を大幅に増大でき、高エネルギー密度の電気二重層キャパシタをつくることが可能になる。

【0035】

【発明の効果】請求項1に係る発明の電気二重層キャパシタによれば、電解質に常温型溶融塩を用いることによって溶媒を使用しないから、分極性電極の表面にイオンを最密充填する形で配列させ、単位体積あたりの静電容量を向上して単位面積あたりの充電容量を飛躍的に向上することができ、エネルギー密度の高い高性能の蓄電装置をコンパクトに構成でき、種々の電気機器の二次電池として有用であるばかりか、本格的な電力貯蔵システムとして使用できるようになった。

【0036】しかも、単位面積あたりの静電容量が大きいというのに、従来の電気二重層キャパシタ同様に急速な充放電が可能であるから、例えば、通常の内燃機関を使用する自動車に付設されるオプション的な電源とか電気自動車の電源として電気二重層キャパシタを使用する場合に、発電機を付設して制動時の運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、それを電気二重層キャパシタに充電することにより効率よく回収することが可能となる。また、溶融塩が通常の溶液系よりも高いイオン導電率を示すので、内部抵抗が低く、エネルギーロスを最小に抑え、利用効率を向上できる利点がある。また、蓄電の原理が、イオンの移動と吸着とによっており、化学反応を

る。

【0037】更に、常温型溶融塩を用いるから、ヒータ類や保温構成が不要で、コスト面で有利になるのみならず、よりコンパクトな蓄電装置に構成でき、スペースの限られた電気機器の主電源として使用でき、汎用性を向上できる。

【0038】請求項2に係る発明の電気二重層キャパシタによれば、カチオンの安定性に優れるとともに導電率を高くでき、また、容易に合成することができるから、より一層安価で性能的に優れた電気二重層キャパシタを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電気二重層キャパシタの基本セルの概略構造を示す断面図である。

【図2】実験用基本セルを示す断面図である。

【図3】要部の分解斜視図である。

【図4】塩化アルミニウムとBPCとの混合塩における混合比と融点との相関を示すグラフである。

【図5】塩化アルミニウムとBPCとの混合塩における混合比と導電率との相関を示すグラフである。

【図6】コイン型電気二重層キャパシタの断面図である。

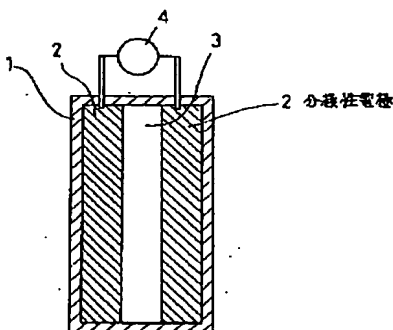
【図7】電気二重層のモデル構造の概略図である。

【符号の説明】

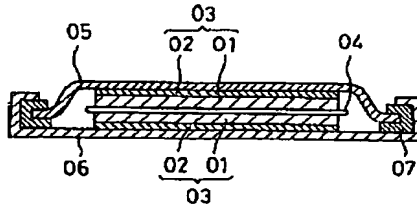
2, 12…分極性電極

16…常温型溶融塩

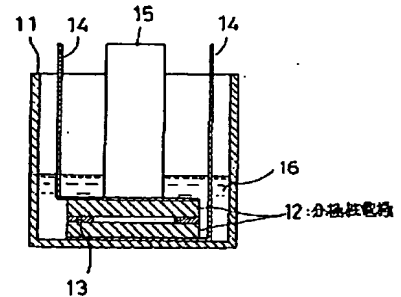
【図1】



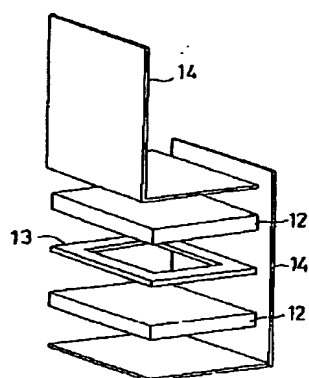
【図6】



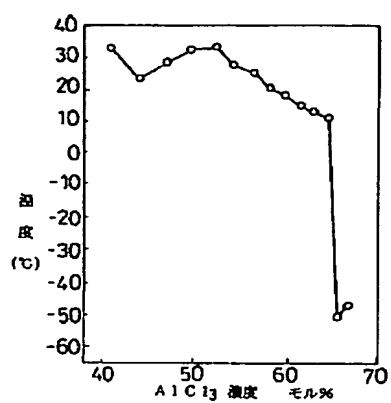
【図2】



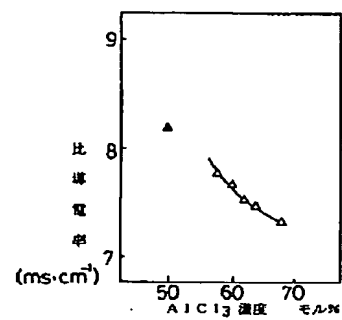
【図3】



【図4】



【図5】



【図7】

